



Atomic Scale Observation of Magnetizationf of Molecules Adsorbed on Ferromagnetic Substrate

著者	Qi Zhikun
number	86
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3233号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00126100

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	サイ シコン	提出年	令和元年
学位論文の 題 目	強磁性基板に吸着した分子に対する原子分解能での磁化観察 Atomic Scale Observation of Magnetization of Molecules Adsorbed on Ferromagnetic Substrate		

論文目次
Table of Contents

Acknowledgements..... 3

1. Introduction..... 4

2 Literature survey 5

2.1 Single Molecule Magnet (SMM)..... 5

2.2 Scanning tunneling microscope (STM) 11

2.3 Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) 15

3 Experiment..... 17

3.1 STM instrumental..... 17

3.3 Methods..... 21

4. Results and Discussion 22

4.1 Co bilayer magnetization 22

4.2 Adsorption configuration of TbPc2 25

4.3 Spin Polarization of TbPc2 molecule 27

4.4 Discussion 35

5. Summary 38

6. References..... 39

The persistent trend of miniaturization has led to the exploration of magnetic nanostructures with ever-decreasing feature size and large magnetic anisotropy for developing ultra-high density storage devices and for implementing quantum computation. In this context, individual molecules are being considered as an attractive candidate owing to their economic viability, reproducibility, and ease of processing. Single molecule magnet (SMM) is one such class of molecules exhibiting bistable ground state, and a large magnetic anisotropy which introduces an energy barrier for the spin reversal³⁵⁻⁴⁰.

The working temperature of the SMM is characterized by its blocking temperature (T_B) below which the molecule shows a magnetic remanence and open hysteresis. With the development of the molecular design, there has been substantial enhancement in the values of the T_B . Since below T_B , a SMM can store information in

its spin-state, it can be used to realize functional spintronic device^{35,37,41}. However, a SMM can lose the information stored in its spin-state either due to the dynamic coupling with its environment, or via non-thermal pathways like quantum tunneling (QT) relaxation process⁴²⁻⁴⁴. In the QT process, two degenerated spin-states having opposite spin-directions tunnel into each other without following the potential curve⁷. As a result of the QT process, SMMs, in spite of having large magnetic anisotropy barrier, show vanishing remanence in their magnetic hysteresis curve even at very low temperatures and behave similar to paramagnetic materials. There are continuous efforts to suppress the QT process such as by combination with CNT⁴³⁻⁴⁵, or adsorption on MgO film⁴⁶. However, further progress requires the atomic-scale characterization of the magnetic behavior of surface-supported SMMs to understand and control the quantum tunneling relaxation of molecular spin.

Here, we demonstrate robust spin-polarization of the double-decker bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc₂) molecules adsorbed on the bilayer Co islands on Au(111) substrate using spin-polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM). The TbPc₂ molecule is a quintessential SMM⁴⁷, and its behavior in the thin films has attracted wide attentions⁴⁸⁻⁵⁰. One of the prerequisite for making devices using SMMs is to adsorb them on a substrate surface. SP-STM is ideally suited for studying SMMs adsorbed on a surface since it can detect both the spin-state and the bonding configuration of the molecules at the same time with sub-molecular resolution⁵¹⁻⁵³. Our results reveal that molecular spins of TbPc₂ SMM are antiferromagnetically coupled to the magnetization of the Co island, irrespective of the bonding configuration of the molecule. Stable spin-polarization is inferred from the substantial hysteresis observed in magnetization curves measured over the TbPc₂ molecules attached to the Co islands. This is in contrast to the reports of near-zero remanence for the bulk TbPc₂ crystals, and TbPc₂ molecules on non-magnetic substrate. The significant hysteretic opening observed in our study can be attributed to the large magnetic anisotropy barrier of the molecule and the suppression of the quantum tunneling (QT) process.

論文審査の結果の要旨

ナノ磁性材料に関する最も重要な特性である磁気異方性エネルギー（MAE）をナノ構造と同時に可視化し測定することが注目されている。磁石が記録媒体として用いられる理由のひとつは、磁石の N・S 極を反転させるのに必要なエネルギーが高く、安定性が高いことが挙げられる。最近従来の強磁性材料から発展し、単一分子磁石をこのような記録媒体に用いられないか検討されている。単一分子磁石は、錯体の配位子が MAE を大きくし、単一分子でも強磁性体のごとく振る舞うことが知られている。電子スピンは Tb(III) の 4*f* 電子と、フタロシアニン配位子上の π ラジカルの 2 種類から構成されている。Tb(III) イオンの持つスピンの向き（磁化容易軸）がフタロシアニン配位子に対して垂直（上向きか下向き）で一軸異方性が強い。しかしながら、薄膜においてはこのような強磁性的振る舞いが、量子トンネル効果で消失するとの報告もあり、応用には多くの実験が必要である。

本論文に置いては原子レベルで磁気特性を測定可能なスピン偏極走査トンネル顕微鏡（SP-STM）の手法を利用し、金基板に成長させた強磁性薄膜コバルト 2 層膜のナノサイズと強磁性薄膜上の SMM である TbPc₂ 分子に関して、ナノサイズでの磁化について調べている。SP-STM においては、オセロの駒が白と黒のどちらかが上向くかのように、N 極・S 極のどちらかが表面に向いているか判別可能である。かつ外部から磁場を印加することで磁場の反転を検証することが可能である。実験では TbPc₂ 分子を強磁性薄膜であるコバルト島上に吸着させ、分子の磁化反転磁場を SP-STM を用いて測定したものである。

結果は TbPc₂ 分子が強磁性であることを明瞭に示している磁化曲線を得ており、これは世界に先駆けた研究成果と考えられる。強磁性薄膜との組み合わせで、強磁性的単一分子磁石が表面上で実現できたことから、スピンを用いた高度な情報処理への可能性を示している。

これらの実験は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。サイ・シコンの博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める